

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—15015

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 01 B 25/32

A 61 K 7/16

識別記号

庁内整理番号

7508—4G

6675—4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月28日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 安定化された歯磨用リン酸二石灰 2 水塩

⑮ 発明者 田中正

宇部市大字沖宇部1976番地

⑯ 特 願 昭56—109264

⑯ 発明者 川本博美

⑰ 出 願 昭56(1981)7月15日

小野田市大字小野田5822の2

⑱ 発明者 佐々木広美

⑰ 出 願 人 セントラル硝子株式会社

宇部市大字東須恵字寺河内114  
の8

宇部市大字沖宇部5253番地

⑱ 代理人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

安定化された歯磨用リン酸二石灰 2 水塩

2. 特許請求の範囲

- (A) 板状～柱状晶のリン酸二石灰 2 水塩と、扁平晶のリン酸二石灰 2 水塩との混合物からなるリン酸二石灰 2 水塩と、(B) その結含水量が 8 水塩以下の組成であり、且つ非晶質であるリン酸マグネシウムとの混合物を、混合してなることを特徴とする安定化された歯磨用リン酸二石灰 2 水塩。

- アルカリ金属リン酸塩とカルシウムを反応温度 40℃ 以下にて、第 1 段で pH を 2.5～3.5 にて反応させ、第 2 段で pH を 5.5～5.8 として得られる、板状～柱状晶および扁平晶の混合物からなるリン酸二石灰 2 水塩を用いる、特許請求の範囲 1 記載の安定化された歯磨用リン酸二石灰 2 水塩。

3. 発明の詳細な説明

本発明は安定化された歯磨用リン酸二石灰 2

水塩に関するものである。

従来から歯磨用基材としては、硬度、粒子形状等からリン酸二石灰 2 水塩が使用されている。しかしながらリン酸二石灰 2 水塩は、そのまま歯磨の基材として用いる場合には、経時的に一部脱水され、固化、硬固塊をつくつて歯磨の阻害を生じ、チューブから取り出しにくくなると同時に研磨力が増大して歯質を損なつたり、チューブにアルミニウムを使用した場合、アルミ材が腐食されるなどの問題を有していた。したがつてリン酸二石灰 2 水塩の脱水化防止、すなわち安定性を与えるために種々の安定化剤を添加することが行なわれており、安定化剤として、例えばリン酸マグネシウム等のマグネシウム塩（米国特許第 2 0 1 8 4 1 0 号）、特にリン酸マグネシウム 8 水塩が使用されていた。

本発明者等は、歯磨用基材としてのリン酸二石灰 2 水塩およびその安定剤たるリン酸マグネシウムについて、よりすぐれたものを提供すべく研究を重ねた結果、それぞれについて次のよ

14%  $P_2O_5$  リン塩溶液と14%  $CaCl_2$  溶液を  $Ca/P$  モル比1.10、反応温度30℃で連続的に第1反応槽に添加し、同時に35%  $HCl$  溶液で反応pHが2.7になる様に加え、さらに第2反応槽では20%  $NaOH$  溶液でpH4.5に調節しながら連続的にリン酸二石灰2水塩のスラリーを得る。以下、製造例1と同様な操作を行なった。ここで得られたものの同混合比は8:2であつた。

#### 製造例 3

14%  $P_2O_5$  リン塩溶液と14%  $CaCl_2$  溶液を  $Ca/P$  モル比1.00、反応温度35℃で連続的に第1反応槽に添加し、同時に35%  $HCl$  溶液で反応pHが3.3になる様に加え、さらに第2反応槽では20% 酸二石灰2水塩のスラリーを得る。以下、製造例1と同様な操作を行なった。この混合比は6:4であつた。

#### 製造例 4 (比較製造例)

14%  $P_2O_5$  リン塩溶液と14%  $CaCl_2$  溶液を  $Ca/P$  モル比1.10、反応温度30℃で反応槽に

加え、同時に35%  $HCl$  溶液で反応pHが2.7になる様に加え、連続的にリン酸二石灰2水塩スラリーを得る。次に母液を分離、洗浄、脱水して50℃で乾燥した、このものは平均厚み10~15 $\mu m$ 程度の厚みを有する柱状~板状晶のみであつた。この顕微鏡写真を第2図に示す。

#### 製造例 5 (比較製造例)

製造例4と同様の操作で反応pHは4.5とした。得られた結晶は平均厚み1~2 $\mu m$ 程度の扁平晶のみであつた。この顕微鏡写真を第3図に示す。安定剤リン酸マグネシウムの製造

#### 製造例 6

10% リン酸二水素ナトリウム溶液に10% 硫酸マグネシウム溶液を  $Mg/P$  モル比が1.5となるように滴下し、このときpHが9以下にならないように5Nの水酸化ナトリウムも同時に滴下した。なお、反応温度35℃、反応時間は1時間とした。生成した50~150 $\mu$ の大きな結晶を、篩過、洗浄後、40℃で乾燥した。このものは第4図(3)のX線回折パターンを示し、

リン酸マグネシウムの22水塩であることを確認した。次に乾燥したリン酸マグネシウムの22水塩100gをバットに薄く広げて内熱式の乾燥機にて150℃で10分間脱水させた。このものの脱水物の重量は62gであり、分析の結果はほぼ8水塩の組成になつていた。また脱水物のX線回折パターンは第4図(1)を示し、非晶質であることを確認した。

#### 製造例 7

5% リン酸二水素ナトリウム溶液に5% 塩化マグネシウム溶液を  $Mg/P$  モル比1.5となるように滴下し、このときpHが9以下にならないように5Nの水酸化ナトリウムも同時に添加した。以下、製造例6と同様な条件で反応、篩過、洗浄、乾燥させた。このものはX線回折よりリン酸マグネシウムの22水塩であつた。この22水塩100gをバットに薄く広げて内熱式の乾燥機にて100℃で30分間脱水させた。このものの脱水物の重量55gであつた。分析の結果、ほぼ6水塩の組成になつていた。また、このも

の製造例6と同様にX線回折より非晶質であることを確認した。

#### 製造例 8 (製造比較例)

20% 水酸化マグネシウムスラリーに20% リン酸溶液を  $Mg/P$  モル比が1.5となるように加え、このときpHが9以下にならないように5Nの水酸化ナトリウム溶液を同時に添加した。なお反応温度50℃、反応時間は5時間とした。このようにして得た結晶は平均粒径1~5 $\mu$ 程度の極めて微細なもので、篩過に長時間を要した。この結晶を洗浄後、80℃で乾燥した。この生成物のX線回折パターンは第4図(2)を示し、リン酸マグネシウム8水塩結晶であることを確認した。

#### 製造例 9 (製造比較例)

製造例6と同様にして得たリン酸マグネシウム22水塩100gをバットに薄く広げて内熱式の乾燥機にて80℃で40分間、脱水した。このものの脱水物の重量は67gであり、その結晶含水量はほぼ10水塩の組成であつた。このも

## 4. 図面の簡単な説明

第1、2、3図はリン酸二石灰2水塩の顕微鏡写真で、第1図は本発明のもの、第2、3図は比較例である。第4図は本発明および比較のためのリン酸マグネシウムのX線回折図であり、(1)が本発明のものである。

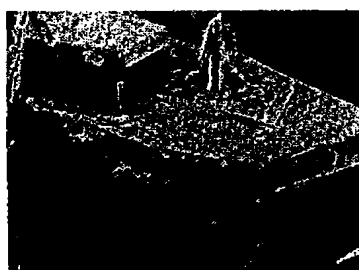
代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一

図 1



10μm

図 2



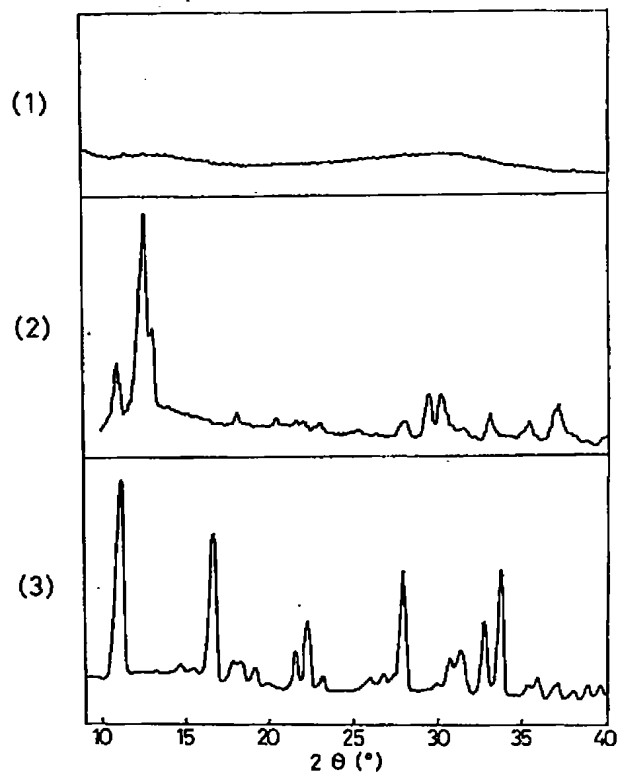
10μm

図 4

図 3



10μm



\*\*\*\*\*

\* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer.  
So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

\*\*\*\*\*

(19) COUNTRY

Japanese Patent Office (JP)

(12) KIND OF DOCUMENT

Patent Laid-Open (A)

(11) PUBLICATION NUMBER

Japanese Patent Laid-Open No. 58-15,015

(43) LAID-OPEN DATE

January 28, 1983

(54) TITLE OF THE INVENTION

Dicalcium phosphate dihydrate for stabilized toothpaste

(51) [IPC5]

C01B 25/32

A61K 7/16

[FI]

C01B 25/32

A61K 7/16

REQUEST FOR EXAMINATION (filed)

TOTAL NUMBER OF PAGES

5

(21) APPLICATION NUMBER

Japanese Patent Application No. 56-109,264

(22) FILING DATE

July 15, 1981

(71) APPLICANT

IDENTIFICATION NUMBER

000000220

NAME

Central Glass Co., Ltd.

ADDRESS

However, at the same time when it is just used as base material of the toothpaste, the Dicalcium phosphate dihydrate is spin-dried partly diachronically, and solidification, solidification block are made, and chalk mark of the toothpaste is produced, and to be hard to come to take out from tube, polishing force increased, and dentin was spoiled, and a case using aluminum, aluminum materials had corroded issue in tube.

Thus, that various kinds of stabilizer was added to provide de-prevention of of the Dicalcium phosphate dihydrate hydration namely homeostasis was performed, and, for example, magnesium salts (U.S. Pat. No. 2018410) such as the magnesium phosphate particularly 8 magnesium phosphate monohydrate was used as stabilizer.

As a result that these inventors repeated a study about magnesium phosphate as Dicalcium phosphate dihydrate as the base material for toothpaste and the stabilizer in order to provide the thing which was able to be chosen, the suggestion such as the next is performed about each separately.

That is, about the Dicalcium phosphate dihydrate as the base material, the thing of a mixture with the Flat crystal which it was reacted at Dicalcium phosphate dihydrate and pH 3.5–5.0 of the pillar shape – tabular which alkali metal phosphate and a calcium salt were reacted at pH 2.5–3.5, and was provided, and was provided preferably the mass flow ratio for from 5:5 to 9:1 found a superior thing to polishing force, milling characteristics.

Also, pH is reacted with 2.5–3.5 with one step in lower than reaction temperature 40 degrees Celsius with alkali metal phosphate and a calcium salt except that each is produced separately, and neither is mixed in the manufacture of the Dicalcium phosphate dihydrate mixture of this pillar shape – Plate crystal and Flat crystal, and it proposes heading an alkali material is added with two steps, and to be more preferably than by 3.5–5.0 and a method to do provided at pH.

On the other hand, it is superior, and, in comparison with an anhydrous salt known as magnesium phosphate about the magnesium phosphate for stabilization conventionally, 4 monohydrate, 8 monohydrate, 22 monohydrate, amorphia and the combination regime find 8 monohydrate new magnesium phosphate or less as a superior thing of the stabilization effect of the Dicalcium phosphate dihydrate as the toothpaste base material in process, purity, besides, and it is proposed.

This new magnesium phosphate can be obtained by thermal dehydration of 22 magnesium phosphate monohydrate provided by the reaction with alkali metal phosphate and the magnesium salt.

The present invention is the amorphia to have property superior in the Dicalcium phosphate dihydrate comprising mixtures of the superior pillar shape – Plate crystal and Flat crystal as stabilizer of the thing as base material for toothpaste and the combination regime, or Dicalcium phosphate dihydrate for toothpaste stabilized with new magnesium phosphate 8 monohydrate or less is related to.

It was this Columnar crystal, mass flow ratio 8:2 of the Flat crystal.

This photomicrograph is shown in FIG. 1.

#### Preparation 2

14% P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphorus salt solution and a 14% CaCl<sub>2</sub> solution are added in the first reactor at Ca/p mole ratio 1.10, reaction temperature 30 degrees Celsius continually, and reaction pH adds to 2.7 with 35% HCl solution at the same time so that it is, and slurry of the Dicalcium phosphate dihydrate is obtained continually while regulating to pH 4.5 with 20% NaOH solution in the second reactor.

The operation that was similar to preparation 1 as follows was performed.

Here, the mass flow ratio of a provided thing was 8:2.

#### Preparation 3

14% P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphorus salt solution and a 14% CaCl<sub>2</sub> solution are added in the first reactor at Ca/p mole ratio 1.00, reaction temperature 35 degrees Celsius continually, and reaction pH adds to 3.3 with 35% HCl solution at the same time so that it is, and slurry of the 20% Dicalcium phosphate dihydrate is obtained in the second reactor.

The operation that was similar to preparation 1 as follows was performed.

This mass flow ratio was 6:4.

#### Preparation 4 (comparison preparation)

Reaction pH adds 14% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phosphorus salt solution and a 14% CaCl<sub>2</sub> solution to 2.7 with 35% HCl solution as well as reactor at Ca/p mole ratio 1.10, reaction temperature 30 degrees Celsius at the same time so that it is, and Dicalcium phosphate dihydrate slurry is obtained continually.

Mother liquor was separated next, and it was washed, and it was spin-dried, and it dried at 50 degrees Celsius.

This thing was only columnar - Plate crystal having thickness of mean thickness around 10-15  $\mu$  m.

This photomicrograph is shown in FIG. 2.

#### Preparation 5 (comparison preparation)

The reaction pH assumed 4.5 in operation like preparation 4.

The provided crystal was only Flat crystal of mean thickness around 1-2  $\mu$  m.

This photomicrograph is shown in FIG. 3.

Manufacture of the stabilizer magnesium phosphate

#### Preparation 6

A 10% magnesium sulfate solution was dropped to a 10% sodium dihydrogen phosphate solution so that Mg/P mole ratio became 1.5, and the sodium hydroxide of 5N was dropped at the same time so that pH was not as follows 9 then.

Note that, it was done with one hour in reaction temperature 35 degrees Celsius, reaction time.

Weight of the dehydration products of this thing was 67 g, and the combination regime was a composition of approximately ten monohydrate.

This thing confirmed that it was amorphia than X ray diffraction.

#### Embodiment and a comparative example

Fixed quantity adds preparation one or two, three or four, Dicalcium phosphate dihydrate and preparation six or seven prepared by 5, magnesium phosphate prepared by eight or nine or chemical reagent biLorin acid soda, and the thing which it is mixed, and grinding, pulverization, 350+ passed is done with sample, specimen, and the results that performed the physical property study and lability test are shown in table 1.

Note that,

The physical property studies got together as follows.

- (a) The average particle diameter depends on an air permeability method.
- (b) The bulk specific gravity uses powder circuit tester made in Hosokawa ironworks, and it is the constant value after 50 times of tapping number of times.
- (c) The dispersibility made sample, specimen and paste of the 80% glycerin, and grindmeter of JI8K-5101 was used, and it was measured.
- (d) The state of the milling is in condition to have squeezed sample, specimen and 80% glycerin.
- (e) The oil absorption works out 50 g of sample, specimen with 80% glycerin, and it is glycerin quantity when it was to constant viscosity.
- (f) The polishing power makes a glycerol solution suspend 30% of sample, specimen, and it is loss in weight when a toothbrush of the hardness uniformity is used in suspension, and an aluminum piece was ground for uniformity time.

The stable study took the thing which worked out 30 g of sample, specimen and 80% glycerin 20 g to a test tube, and state after having left at rest at each temperature for each time was observed, and it was evaluated.

The indication character of the evaluation is as follows.

◎:

The thing which it is compared with thing O study in front of where viscosity does not turn into at all specimen in study front and back, and a viscosity build-up is seen in with slightly solid state

△:

It solidifies, and there is not most of the flowability

×:

It solidifies firmly, and there is not the flowability at all